## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 7. März 2002 (07.03.2002)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/17718 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A01N 47/36

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10001

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. August 2001 (30.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 43 122.4 31. August 2000 (31.08.2000) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder: und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JÄGER, Karl-Friedrich [DE/DE]; Weinbietstr. 18, 67117 Limburgerhof (DE). ZAGAR, Cyrill [DE/DE]; Untere Clignetstrasse 8, 68167 Mannheim (DE).
- (74) Anwalt: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Lugwigshafen (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: METHOD FOR PRODUCING A SOLID HERBICIDE FORMULATION
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER HERBIZIDEN FESTFORMULIERUNG
- (57) Abstract: The invention relates to a method for producing a solid herbicide formulation containing a) a herbicide from the group of sulfonylurea, or the salts thereof which are useful in the agricultural domain, b) optionally at least one other herbicide, c) optionally a safener, and d) at least one formulation adjuvant. A suspension is formed in water, consisting of the sulfonylurea a), optionally at least one other herbicide b), optionally a safener c) and at least one formulation adjuvant d). The suspension is adjusted to a pH value between 6.5 and 8 by adding an acid or a base, and is then dried to obtain the solid formulation.
- (57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Festformulierung, enthaltend a) ein Herbizid aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe oder deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze, b) gegebenenfalls ein weiteres oder mehrere Herbizide, c) gegebenenfalls einen Safener, d) einen oder mehrere Formulierungshilfsstoffe, wobei man den Sulfonylharnstoff a) gegebenenfalls mit einem weiteren oder mehreren Herbiziden b) und ggf. einem Safener c) und einem oder mehreren Formulierungshilfsstoffen d) in Wasser zu einer Suspension suspendiert, die Suspension durch Zugabe einer Säure oder Base auf einen pH-Wert von 6, 5 bis 8 einstellt und zur Festformulierung trocknet.



Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Festformulierung

#### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Festformulierung auf der Basis von Sulfonylharnstoffen mit ggf. weiteren Herbiziden und ggf. Safenern sowie Formulierungshilfsstoffen.

10

Sulfonylharnstoffe mit herbizider Wirkung sind aus dem Stand der Technik, z.B. aus EP-388 873, EP-559 814, EP-291 851 und DE-40 07 683 und den Conference Proccedings "Fluorine in Agriculture", 9.-11- Januar 1995, Manchester, Kap. "New Fluoro Intermediates for Herbicidal Sulfonylureas" bekannt.

Zu dieser allgemeinen Stoffklasse gehört auch Tritosulfuron der Formel Ia, das ein besonders bevorzugter Sulfonylharnstoff im Sinne der erfindungsgemäßen Festformulierung ist.

20

Formulierungen auf der Basis von Sulfonylharnstoffen sind beispielsweise aus der EP-A 0859 548 und der EP-A 0955 809 bekannt.

- 25 Aus der Literatur ist bekannt, daß Formulierungen, die Sulfonylharnstoffe enthalten, bezüglich der Stabilität der Wirkstoffe problematisch sind, da der Wirkstoff sich unter ungünstigen Bedingungen im Lauf der Zeit zersetzen kann. Die gewünschte herbizide Wirkung ist dann nicht mehr gegeben. Die Tendenz zur 30 Zersetzung ist auch hinsichtlich der Registrierungsanforderungen problematisch, da bei der Registrierung bestimmte Mindestanfor
  - problematisch, da bei der Registrierung bestimmte Mindestanforderungen an die Stabilität von PS-Wirkstoffen in Formulierungen gestellt werden.
- 35 In der JP-A 62/084004 wird die Verwendung von Calciumcarbonat und Natrium-tripolyphosphat zur Stabilisierung von Sulfonharnstoff enthaltenden Formulierungen beschrieben.
- Die JP-A 63/023806 beschreibt eine Problemlösung durch Verwendung 40 spezieller Trägerstoffe und Pflanzenöle zur Herstellung fester Sulfonylharnstoff-haltiger Formulierungen. Die JP-A 08/104603 beschreibt ähnliche Effekte bei der Verwendung von epoxydierten natürlichen Ölen. Beiden vorstehend genannten Anmeldung haben als gemeinsames Merkmal die Inkorporation von Pflanzenölen in der 45 Festformulierung, um neben einer verbesserten Stabilität die wir-

2

kungssteigernden Effekte dieser als Adjuvantien wirksamen Stoffe zu nutzen.

Bei der Einarbeitung von Pflanzenölen in flüssige Formulierungen 5 (in der Regel Suspensionskonzentrate) werden ähnliche Effekte ausgenutzt (vgl. EP-A 313317 und EP-A 554015).

Die Tendenz zur Zersetzung von Tritosulfuron der Formel Ia kann beispielsweise dadurch erkannt werden, daß der Gehalt an Wirk
10 stoff abnimmt oder der Gehalt eines Zersetzungsproduktes, wie beispielsweise 2-Amino-4-methoxy-6-trifluormethyltriazin (AMTT) der Formel A,

15

$$N = \begin{pmatrix} CF_3 \\ N = \begin{pmatrix} N \\ N \end{pmatrix} \end{pmatrix}$$
 $N = \begin{pmatrix} N \\ N \end{pmatrix}$ 
 $N = \begin{pmatrix} N \\ N \end{pmatrix}$ 

20

zunimmt.

Aus der EP-A 0124 295 ist bekannt, daß stabile wäßrige Formulierungen bestimmter Sulfonylharnstoffe dadurch erhalten werden kön25 nen, daß wäßrigen Suspensionen der Wirkstoffe landwirtschaftlich
brauchbare Salze von Carbon- oder anorganischen Säuren, deren pH
zwischen 6 und 10 liegt, zugesetzt werden. In der EP-A 0124 295
werden ausschließlich wäßrige Zusammensetzungen beschrieben.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Festformulierungen mit Sulfonylharnstoffen als Wirkstoffe zur Verfügung zu stellen, deren Lagerstabilität deutlich verbessert ist gegenüber den Festformulierungen des Standes der Technik.

35

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Festformulierung, enthaltend

- a) ein Herbizid aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe oder deren
   40 landwirtschaftlich brauchbaren Salze,
  - b) gegebenenfalls ein weiteres oder mehrere Herbizide,
  - c) gegebenenfalls einen Safener,

45

d) einen oder mehrere Formulierungshilfsstoffe,

3

dadurch gekennzeichnet, daß man den Sulfonylharnstoff a) gegebenenfalls mit einem weiteren oder mehreren Herbiziden b) und ggf. einem Safener c) und einem oder mehreren Formulierungshilfsstoffen d) in Wasser zu einer Suspension suspendiert, die 5 Suspension durch Zugabe einer Säure oder Base auf einen pH-Wert von 6,5 bis 8 einstellt und zur Festformulierung trocknet.

Als Sulfonylharnstoffe a) kommen generell Verbindungen mit der Struktureinheit

10

15

in Betracht, insbesondere mit der Struktureinheit

25 oder der Struktureinheit

(Aryl) -SO<sub>2</sub>NHC 
$$N$$
  $N$ 

Bevorzugt werden Sulfonylharnstoffe der Formel I verwendet,

35
$$R^{1} - SO_{2} - N - N - Z$$

$$R^{2} - N - Z$$

$$N - Z$$

$$R^{4}$$

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

N- $(C_1-C_4-Alkyl)-N-(C_1-C_4-alkylsulfonyl)$ amino oder einen aromatischen oder heteroaromatischen Ring, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Benzyl, 1H-Pyrazol-5-yl, Pyridin-2-yl, Thiophen-3-yl und Imidazo[1,2-a]-pydridin-3-yl,

4

wobei der aromatische Ring gewünschtenfalls ein bis drei Substituenten tragen kann, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkoxy- $C_1-C_4$ - alkyl, Carboxyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl, 3-Oxetanyloxycarbonyl, Amino-5 carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, Formylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonylamino,  $(C_1-C_4-Alkylcarbonylamino)-C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-alkyl, C_1-C$ Alkylsulfonylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl. 10 Wasserstoff oder Methyl  $\mathbb{R}^2$ und R4 unabhängig voneinander  $\mathbb{R}^3$ Halogen,  $C_1 - C_4 - Alkyl$ ,  $C_1 - C_4 - Halogenalkyl$ ,  $C_1 - C_4 - Alkoxy$ ,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy, Amino,  $C_1-C_4$ -Alkylamino, 15  $Di - (C_1 - C_4 - alkyl)$  amino  $\mathbf{Z}$ N, CH 20 oder deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze. Besonders bevorzugte Sulfonylharnstoffe der Formel I sind ACC 322140; 25 Amidosulfuron; Azimsulfuron (N-[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]-1-methyl-4- (2-methyl-2H-tetrazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-sulfonamid); Bensulfuron-methyl (Methyl 2-[[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-30 amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]methyl]benzoat); Ethyl 2-[[[(4-chloro-6-methoxy-2-pyrimidinyl)-amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat(Chlorimuron ethyl); 2-Chloro-N-[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]benzolsulfonamid(Chlorsulfuron); 35 Chlorsulfoxim; Cinosulfuron; Cyclosulfamuron; Ethametsulfuron-methyl (Methyl 2-[[[[4-ethoxy-6-(methylamino) -1,3,5-triazin-2-yl]amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-40 benzoat); Ethoxysulfuron; Flazasulfuron; Flupyrsulfuron (Methyl 2-[[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino] -carbony1] amino] sulfony1] -6 - (trifluormethy1) -3 -pyridin-45 carboxylat); Halosulfuron-methyl; Imazosulfuron;

5

Methyl 2-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat(Metsulfuron methyl);
Nicosulfuron (2-[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]-N,N-dimethyl-3-pyridincarboxamid);

5 Oxasulfuron;

Primisulfuron (Methyl 2-[[[[[4,6-bis(difluormethoxy)-2-pyrimidinyl]amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat);

Prosulfuron;

Pyrazosulfuron-ethyl (Ethyl 5-[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)10 amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxylat);

Rimsulfuron (N-[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyla-mino]carbonyl]-3-(ethylsulfonyl)-2-pyridinsulfonamid);
Sulfosulfuron;

- 15 Sulfometuron-methyl (Methyl 2-[[[(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)-amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat();
  Thifensulfuron-methyl (Methyl-3-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-2-thiophen-carboxylat);
- 20 2-(2-Chlorethoxy)-N-[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl) amino]carbonyl]benzolsulfonamid (Triasulfuron);
   Tribenuron-methyl (Methyl 2-[[[[N-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-tri azin-2-yl)-N-methylamino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat);
   Triflusulfuron-methyl (Methyl 2-[[[[[4-(dimethylamino)-6-
- 25 (2,2,2-trifluoroethoxy)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]-3-methylbenzoat) und
  Tritosulfuron (N[[[4-methoxy-6-(trifluoromethyl)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]carbonyl]-2-(trifluoromethyl)benzenesulfonamide)
  der Formel Ia,

30

und Tritosulfuron-Natriumsalz (N-[[[4-methoxy-6-(trifluoro40 methyl)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]carbonyl]-2-(trifluoromethyl)benzenesulfonamide,monosodium salt) der Formel Ia'

б

$$CF_3$$
  $O$   $N=CF_3$   $O$   $N=CF_3$   $O$   $OCH_3$ 

5

Besonders bevorzugt sind Tritosulfuron und Tritosulfuron-Natrium10 salz.

Der Anteil der Sulfonylharnstoffe a) oder ihrer landwirtschaftlich brauchbaren Salze liegt zwischen 0,5 und 85 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 75 Gew.-%, bezogen auf die Festformulie-15 rung.

Gegebenenfalls kann ein weiteres oder mehrere Herbizide b) im erfindungsgemäßen Verfahren mitverwendet werden. Geeignete Herbizide b) sind beispielsweise Cinidon-ethyl, Florasulam, Flu-20 carbazon, Procarbazon, Bentazon, Dicamba, MCPA, Mecoprop-P, Clefoxidim, Cycloxidim und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

Besonders bevorzugt sind Cinidon-ethyl, Flucarbazon, Procarbazon 25 und Dicamba.

Die Mitverwendung der Herbizide b) ist optional. Werden sie mitverwendet, liegt ihr Anteil oder der ihrer landwirtschaftlich brauchbaren Salze zwischen 0,5 und 75 Gew.-%, bezogen auf die 30 Festformulierung.

Gegebenenfalls kann im erfindungsgemäßen Verfahren auch ein Safener c) mitverwendet werden. Geeignete Safener c) sind beispielsweise Cloquintocet, Cloquintocet-mexyl, Dicyclonon, Furilazol, 35 Fenchlorazol, Fenchlorazol-ethyl, Mefenpyr, Mefenpyr-diethyl, Isoxadifen, Isoxadifen-ethyl und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

Besonders bevorzugt sind Dicyclonon, Isoxadifen und Isoxadifen-40 ethyl.

Die Mitverwendung der Safener c) ist optional. Werden sie mitverwendet, liegt ihr Anteil oder der ihrer landwirtschaftlich brauchbaren Salze zwischen 0,5 und 50 Gew.-%, bezogen auf die 45 Festformulierung.

7

Neben den vorstehend beschriebenen Komponenten a), b) und c) werden beim erfindungsgemäßen Verfahren noch Formulierungshilfsmittel in einer Menge von 15 bis 99,5 Gew.-% mitverwendet.

- 5 Als oberflächenaktive Stoffe kommen dabei die Alkali-, Erdalkalioder Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-,
  Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von
  Fettsäuren, Alkylpolyglykoside, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensa-
- 10 tionsprodukte des Naphtalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Phenols oder der Phenolsulfonsäure mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Phenols mit Formaldehyd und Natriumsulfit, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol,
- 15 Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol/Ethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxylierte Triarylphenole, Salze phosphatierter Triarylphenolethoxylate Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester,
- 20 Ligninsulfit-Ablaugen oder Methylcellulose oder deren Mischungen in Betracht.

Bei Mitverwendung oberflächenaktiver Stoffe liegt deren Anteil im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 50 Gew.%, bezogen auf das 25 Gesamtgewicht der festen Mischung.

Als Trägerstoffe eignen sich beispielsweise Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kreide, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calciumsulfat,

- 30 Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Thioharnstoff und Harnstoff, pflanzliche Produkte wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver, Attapulgite, Montmorillonite, Glimmer, Vermiculite, synthetische Kieselsäuren und synthetische Calciumsilicate oder deren Mischungen.
  - Als weitere Zusatzstoffe in an sich üblichen Mengen können ferner eingesetzt werden:

#### 40 Bindemittel, wie:

Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat, Carboxymethylcellulose, Stärke, Vinylpyrrolidon/ Vinylacetat-Copolymere und Polyvinylacetat oder deren Mischungen; WO 02/17718

8

Entschäumer, wie:

Silikonemulsionen, langkettige Alkohole, Phosphorsäureester, Acetylendiole, Fettsäuren oder fluororganische Verbindungen,

PCT/EP01/10001

5 und

Komplexbildner, wie:

10 Salze der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Salze der Trinitrilotriessigsäure oder Salze von Polyphosphorsäuren oder deren Mischungen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird der Sulfonylharnstoff a)

15 mit ggf. einem oder mehreren Herbiziden b) und ggf. einem Safener c) und einem oder mehreren Formulierungshilfsstoffen d) in Wasser zu einer Suspension suspendiert, die Suspension durch Zugabe einer Säure oder Base auf einen pH-Wert von 6,5 bis 8 eingestellt und zur Festformulierung getrocknet.

20

Die Herstellung der Suspension erfolgt in einem Rührbehälter durch Rühren der Komponenten und Vermahlung in einer Perlmühle.

Die entstandene Suspension wird durch Zugabe einer Säure oder 25 Base auf einen pH-Wert von 6,5 bis 8 eingestellt. Bevorzugt wird ein pH-Wert von 6,5 bis 7,5 und besonders bevorzugt von 6,8 bis 7,2 eingestellt.

Geeignete Säuren sind anorganische und organische Säuren wie 30 beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure oder p-Toluolsulfonsäure.

Geeignete Basen sind Alkali- und Erdalkalihydroxide, Ammoniak und Amine. Bevorzugt wir NaOH verwendet.

35 Aus der entstandenen Suspension können die Festformulierungen nach mehreren Verfahren hergestellt werden.

Als bevorzugte Herstellverfahren für die genannten Festformulierungen sind die Sprühtrocknung und die Wirbelschichtagglomeration 40 zu nennen.

Besonders geeignet ist die Wirbelschichtgranulation (WSG). Je nach gewünschter Zusammensetzung der Festformulierung wird die Suspension, die alle Rezepturbestandteile enthält, in einer WSG-45 Apparatur versprüht und agglomeriert.

9

Im allgemeinen erfolgt im Zuge der Wirbelschichtgranulierung eine ausreichende Trocknung des Granulats. Es kann jedoch vorteilhaft sein, der Granulation einen separaten Trocknungsschritt im gleichen oder in einem separaten Trockner nachzuschalten. Im Anschluß an die Granulation/Trocknung wird das Produkt abgekühlt und gesiebt.

Als Granulierflüssigkeit eignet sich Wasser. Weiterhin geeignet sind wässrige Lösungen von anorg. Salzen, nichtionischen Tensi10 den, anionischen Tensiden, Lösungen von Bindemitteln wie Polyvinglpyrrolidon, Polyvinglalkohol, Carboxymethylcellulose, Stärke, Vinglpyrrolidin/Vinglacetat-Copolymere, Zucker, Dextrin oder Polyethylenglykol.

- 15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Festformulierungen können in Form von Pulver, Granulat, Briketts, Tabletten und ähnliche Formulierungsvarianten hergestellt werden. Neben Pulvern sind dabei Granulate besonders bevorzugt. Bei den Pulvern kann es sich um wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pulver handeln. Bei den Granulaten kann es sich um wasserlösliche oder wasserdispergierbare Granulate zum Einsatz in der Spritzapplikaturen der Spritzapplikaturen
- wasserdispergierbare Granulate zum Einsatz in der Spritzapplikation oder um sog. Streugranulate zur Direktapplikation handeln. Die mittlere Teilchengröße der Granulate liegt im allgemeinen zwischen 200  $\mu$ m und 2 mm.

Die erhaltenen Granulatformulierungen sind staubfreie, freifließende, nicht verbackende Produkte, die in kaltem Wasser gut löslich bzw. dispergierbar sind.

- 30 Aufgrund ihrer Eigenschaften können die Produkte leicht in größeren Mengen abgefüllt werden. Neben Gebinden wie Kunststoff-, Papier-, Laminatsäcken oder Beuteln können sie in Kartons oder anderen Bulk-Containern gehandhabt werden Um eine Exposition des Anwenders weiter zu vermeiden, ist es möglich, die Produkte in
- 35 wasserlöslichen Folienbeuteln, wie z.B. Polyvinylalkohol-Folienbeuteln, zu verpacken, die direkt in den Spritztank gegeben werden und sich dort auflösen. Für solche wasserlöslichen Folien können eingesetzt werden u.a. Polyvinylalkohol oder Cellulose-Derivaten wie Methylcellulose, Methyl-hydroxypropyl-cellulose
- 40 oder Carboxymethylcellulose. Durch Portionierung in anwendungsgerechter Größe kommt der Anwender nicht mehr mit dem Produkt in Berührung. Vorzugsweise werden die wasserlöslichen Beutel in einer wasserdampfundurchlässigen äußere Hülle wie Polyethylen-Folie, polyethylen-laminiertes Papier oder Alufolie verpackt.

10

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Festformulierungen sind lagerstabil. Nach einem von den Zulassungsbehörden vorgeschriebenen Lagerungstests erfolgt die Lagerung 14 Tage bei 54°C. Die Abnahme des Wirkstoffgehalts läßt sich im Beispiel des 5 Tritosulfons durch die Zunahme des Gehalts des Zersetzungsprodukts AMTT ermitteln, das sich empfindlich bestimmen läßt.

Die nachstehende Tabelle erläutert die in den Beispielen eingesetzten Komponenten.

10

#### Tabelle 1

	Name	chem. Bezeichnung	Bezugsquelle
15	Tamo1®NH	Naphthalinsulfonsäure-Formal- dehyd-Kondensat	BASF AG
1.0	Ufoxane®3A	Natrium-Ligninsulfonat	Borregaard
	Antischaummittel SRE®	Silikonölemulsion	Wacker-Chemie
	Reax® 88 A	Natrium-Ligninsulfonat	Westvaco

20

Verfahrensbeispiele

Beispiel 1

25 Eine Mischung bestehend aus

1100 g destilliertem Wasser

7,6 g Antischaummittel SRE

212,5 g Reax 88 A

30 653g Tritosulfuron techn.

wurde gemischt und in einer Perlmühle vermahlen. Die entstandene Suspension wurde mit wässriger Natronlauge (25%) auf den gewünschten pH-Wert von 5.1, 6, 7, 8 und 9 eingestellt. Danach wurde die Suspension auf Petrischalen aufgegeben und im Vakuumtrockenschrank bei 70°C Trocknungstemperatur getrocknet. Die getrocknete Schicht wurde mittels eines Schabers aus der Petrischale ausgekratzt und durch ein 0,5 mm Sieb gedrückt. Die Feinteile wurden mittels eines 0,1 mm Siebes abgetrennt. Das erhaltene Produkt wurde auf Wirkstoffstablilität geprüft.

Beispiel 2

Eine Mischung bestehend aus

- 203,2 g Tritosulfuron techn.
- 122,3 g Flucarbazon-Natrium techn.

11

4 g Antischaummittel SRE

55,1 g Tamol NH

110,2 g Ufoxane 3A

650 g destilliertem Wasser

5

wurde gemischt und in einer Perlmühle vermahlen. Die entstandene Suspension wurde mit wässriger Natronlauge (25%) auf den gewünschten pH-Wert von 6,5 und 7,0 eingestellt. Danach wurde die Suspension auf Petrischalen aufgegeben und im Vakuumtrockenschrank bei 70°C Trocknungstemperatur getrocknet. Die getrocknete Schicht wurde mittels eines Schabers aus der Petrischale ausgekratzt und durch ein 0,5 mm Sieb gedrückt. Die Feinteile wurden mittels eines 0,1 mm Siebes abgetrennt. Das erhaltene Produkt wurde auf Wirkstoffstablilität geprüft.

15

Beispiel 3

Eine Mischung bestehend aus

20 101,6 g Tritosulfuron

528,6 g Dicamba techn.

6,4 g Antischaumemulsion SRE

102,7 g Reax 88A

637,9 g destilliertem Wasser

25

wurde in einem Rührbehälter gemischt. Zuerst wurde das Wasser und Reax 88A vorgelegt und das Dicamba eingetragen. Durch Zugabe von wässriger Natronlauge (25%) wurde das Dicamba zu einer Lösung umgesetzt. Danach wurden die restlichen Bestandteile eingemischt

30 und die Suspersion in einer Perlmühle vermahlen.

Die entstandene Suspersion wurde mit wässriger Natronlauge (25%) auf den gewünschten pH-Wert von 6, 7, 8 und 9 eingestellt. Danach wurde diese Suspension auf Petrischalen aufgegeben und im Vakuum35 trockenschrank bei 70°C Trocknungstemperatur getrocknet. Die getrocknete Schicht wurde mittels eines Schabers aus der Petrischale ausgekratzt und durch ein 0,5 mm Sieb gedrückt. Die Feinteile wurden mittels eines 0,2 mm Siebs abgetrennt. Das erhaltene Produkt wurde auf Wirkstoffstabilität geprüft.

40

Prüfmethoden

Der Wirkstoffgehalt und der AMTT-Gehalt der Formulierungen wurden jeweils mittels quantitativer HPLC bestimmt. Zur Untersuchung der 45 Lagerstabilität wurden Proben der jeweiligen Formulierung gemäß den Beispielen 1-3 für 14 d in fest verschlossenen Glasgefäßen bei 54°C gelagert. Anschließend wurden die Proben untersucht und

12

mit dem Vergleichswert zu Beginn der Lagerung (Nullwert) verglichen. Der Wirkstoffgehalt ist jeweils als relativer Anteil bezogen auf den Nullwert (in Prozent) angegeben. Die Lagerversuche wurden in Anlehnung an die Methode CIPAC MT 46 durchgeführt. 5 Dabei wird die Lagerzeitstabilität eines Produkts durch Kurzlagerung bei erhöhter Temperatur abgeschätzt.

Tabelle 2

10	Beispiel 1	Herstellung I		Lagerung	Bemerk.
	PH Suspension	Wirkststoffe Konz. Gew%		14 d, 54°C Gew%	
	5,1	Tritosulfuron AMTT	74,2 0,03	99,3 (rel.) 0,249	
15	б	Tritosulfuron AMTT	72,3 0,03	99,9 (rel.) 0,250	
	7	Tritosulfuron AMTT	71,7 0,033	100,8 (rel.) 0,178	
0.0	8	Tritosulfuron AMTT	67,5 0,026	100,5 (rel.) 0,056	Susp. ist hochviskos
20	9	Tritosulfuron AMTT	72,4 0,035	97,7 (rel.) 0,234	Susp. ist hochviskos

Tabelle 3

25	Beispiel 3	Herstellung		Lagerung	Bemerk.
	PH Suspension	Wirkststoffe	Konz. Gew%	14 d, 54°C Gew%	
30	6,5	Tritosulfuron AMTT Flucarbazon- Natrium	40,5 0,025 24,1	98,8 (rel.) 0,164 98,8 (rel.)	
35	7,0	Tritosulfuron AMTT Flucarbazon- Natrium	41,1 0,019 24,3	100 (rel.) 0,065 99,5 (rel.)	

### Tabelle 4

40	Beispiel 4	Herstellung		Lagerung	Bemerk.
4±0	PH Suspension	Wirkststoffe	Konz. Gew%	14 d, 54°C Gew%	
	6	Tritosulfuron AMTT Dicamba	11,9 0,009 60,4	91,3 (rel.) 0,470 100 (rel.)	
45	7	Tritosulfuron AMTT Dicamba	11,9 0,007 58,7	99,7 (rel.) 0,011 100 (rel.)	

	Beispiel 4	Herstellung		Lagerung	Bemerk.
	PH Suspension	Wirkststoffe	Konz. Gew%	14 d, 54°C Gew%	
5	:8	Tritosulfuron AMTT Dicamba	11,3 0,007 58,5	98,8 (rel.) 0,007 100 (rel.)	Susp. wird hochviskos
	9	Tritosulfuron AMTT Dicamba	10,4 0,006 58,0	102,6 (rel.) 0,007 101,9 (rel.)	Susp. wird hochviskos

Die Werte der Tabellen 2 bis 4 zeigen deutlich, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Festformulierungen lagerstabil sind, wenn der pH der Suspersion oberhalb 6 liegt. Ab pH 8 wird die Suspension hochviskos, so daß eine Weiterverarbeitung erschwert ist.

#### Patentansprüche

35

- Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Festformulierung,
   enthaltend
  - a) ein Herbizid aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe oder deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze,
- 10 b) gegebenenfalls ein weiteres oder mehrere Herbizide,
  - c) gegebenenfalls einen Safener,
  - d) einen oder mehrere Formulierungshilfsstoffe,
- dadurch gekennzeichnet, daß man den Sulfonylharnstoff a) gegebenenfalls mit einem weiteren oder mehreren Herbiziden b) und ggf. einem Safener c) und einem oder mehreren Formulierungshilfsstoffen d) in Wasser zu einer Suspension suspendiert, die Suspension durch Zugabe einer Säure oder Base auf einen pH-Wert von 6,5 bis 8 einstellt und zur Festformulierung trocknet.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
   als Herbizid a) einen Sulfonylharnstoff der Formel I verwendet,

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alky1)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl)amino oder einen aromatischen oder heteroaromatischen Ring, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Benzyl, 1H-Pyrazol-5-yl, Pyridin-2-yl, Thiophen-3-yl und Imidazo[1,2-a]pydri-din-3-yl, wobei der aromatische Ring gewünschtenfalls ein bis drei Substituenten tragen kann, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogen-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alko-xy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Carboxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl,

15

3-Oxetanyloxycarbonyl, Aminocarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylaminocarbonyl, Di- $(C_1$ - $C_4$ -alkyl)aminocarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl, Formylamino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonylamino,  $(C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonylamino)- $C_1$ - $C_4$ -alkylsulfonylamino)- $C_1$ - $C_4$ -alkyl;

- R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Methyl;
- nd R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy, Amino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Di- $(C_1$ - $C_4$ -alkyl) amino;
  - Z N, CH;

5

35

oder deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Herbizid a) einen Sulfonylharnstoff verwendet, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tritosul-20 furon, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Halosulfuron-methyl, Ethametsulfuron-methyl, Flazasulfuron, Imazosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron-methyl, Pyrazosulfuron-ethyl, Rimsulfuron, Sulfometuron-methyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron, 25 Tribenuron-methyl, Triflusulfuron-methyl, Prosulfuron, Ethoxysulfuron, Azimsulfuron, Oxasulfuron, Sulfosulfuron, Iodosulfuron, Foramsulfuron, Trifloxysulfuron, Amidosulfuron, Mesosulfuron, Flupyrsulfuron-methyl, Iodosulfuron-methyl und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze. 30
  - 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Herbizid a) Tritosulfuron oder ein landwirtschaftlich brauchbares Salz davon verwendet.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Herbizid b) verwendet, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cinidon-ethyl, Florasulam, Flucarbazon, Procarbazon, Bentazon, Dicamba, MCPA, Mecoprop-P, Clefoxidim, Cycloxidim und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Safener c) verwendet, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cloquintocet, Cloquintocet-mexyl, Dicyclonon, Furilazol, Fenchlorazol, Fenchlorazol-ethyl, Me-

16

fenpyr, Mefenpyr-diethyl, Isoxadifen, Isoxadifen-ethyl und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn zeichnet, daß man als Formulierungshilfsstoff d) einen festen Trägerstoff verwendet.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Formulierungshilfsstoff d) einen ober-10 flächenaktiven Stoff verwendet.
  - 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 0,5 bis 85 Gew.-% des Sulfonylharnstoffes a)
  - 0 bis 75 Gew. -% des Herbizids b)
  - 0 bis 50 Gew.-% des Safeners c)

20

- 15 bis 99,5 Gew.-% der/des Formulierungshilfsstoffe(s) d) verwendet.
- 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekenn-25 zeichnet, daß man die Suspension auf einem pH-Wert von 6,5 bis 7,5 einstellt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Suspension auf einem pH-Wert von 6,8
   bis 7,2 einstellt.
  - 12. Verwendung der herbiziden Festformulierung gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schadpflanzen.

35

17

Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Festformulierung

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Festformulierung, enthaltend

- a) ein Herbizid aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe oder deren
   10 landwirtschaftlich brauchbaren Salze,
  - b) gegebenenfalls ein weiteres oder mehrere Herbizide,
  - c) gegebenenfalls einen Safener,

15

d) einen oder mehrere Formulierungshilfsstoffe,

wobei man den Sulfonylharnstoff a) gegebenenfalls mit einem weiteren oder mehreren Herbiziden b) und ggf. einem Safener c) und 20 einem oder mehreren Formulierungshilfsstoffen d) in Wasser zu einer Suspension suspendiert, die Suspension durch Zugabe einer Säure oder Base auf einen pH-Wert von 6,5 bis 8 einstellt und zur Festformulierung trocknet.

25

30

35

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No PCT/LI 01/10001

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C 7 A01N47/36 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Υ WO 98 34482 A (JAEGER KARL FRIEDRICH; BASF 1-11 AG (DE); BERGHAUS RAINER (DE); BRATZ M) 13 August 1998 (1998-08-13) cited in the application X page 3, line 1-23 12\_. page 13, line 13-46 page 21, line 36 -page 22, line 2 Y WO 98 42192 A (JAEGER KARL FRIEDRICH; BASF 1-11 AG (DE); KROEHL THOMAS (DE); BERGHAUS) 1 October 1998 (1998-10-01) page 3, line 4-22 page 13, line 11-39 page 21, line 9-21 χ 12 -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Х Patent family members are listed in annex. Χ ° Special categories of cited documents: \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 15 October 2001 23/10/2001 Name and mailing address of the ISA Authorized officer Reduced of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016 Klaver, J

## **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Inter: Application No

		PC., 01	/10001
C.(Continua	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
Υ	EP 0 764 404 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26 March 1997 (1997-03-26)		111
Х	page 2, line 41-57 page 5, line 9-18; examples 1-19		12
Y	HAY J V: "CHEMISTRY OF SULFONYLUREA HERBICIDES" PESTICIDE SCIENCE, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHER. BARKING, GB, vol. 29, no. 3, 1990, pages 247-261, XP000202810 ISSN: 0031-613X page 251, paragraph 1		1–11
Υ	EP 0 124 295 A (DU PONT) 7 November 1984 (1984-11-07) page 8, line 3-35 page 10, line 5-7 page 18, line 28-33; examples 1-9		1–11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nation on patent family members

Inter Application No
PCITEP 01/10001

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9834482	A	13-08-1998	AU BR WO EP HU PL	6213398 A 9807183 A 9834482 A1 0955809 A1 0001090 A2 335102 A1	26-08-1998 31-10-2000 13-08-1998 17-11-1999 28-08-2000 10-04-2000
WO 9842192	A	01-10-1998	AU BR WO EP HU PL US	7520698 A 9808037 A 9842192 A1 0971590 A1 0001516 A2 335963 A1 6242382 B1	20-10-1998 08-03-2000 01-10-1998 19-01-2000 28-08-2000 05-06-2000
EP 0764404	A .	26-03-1997	AT DE EP JP NZ US	204133 T 69614472 D1 0764404 A1 9143015 A 299408 A 5830827 A	15-09-2001 20-09-2001 26-03-1997 03-06-1997 27-07-1997 03-11-1998
EP 0124295	A	07-11-1984	AT AU BR CA DE DK EP ES GR JP JP JP	62106 T 558344 B2 8401507 A 1231246 A1 3484360 D1 177684 A 0124295 A2 531234 D0 8505190 A1 81904 A1 57165 B1 1799195 C 5008164 B 59205305 A	15-04-1991 29-01-1987 13-11-1984 12-01-1988 08-05-1991 05-10-1984 07-11-1984 16-05-1985 16-08-1985 12-12-1984 20-05-1992 12-11-1993 01-02-1993 20-11-1984

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ales Aktenzeichen

PC7/Er 01/10001 a. klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 A01N47/36 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A01N Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwendete Suchbegriffe) WPI Data. EPO-Internal C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. Υ WO 98 34482 A (JAEGER KARL FRIEDRICH; BASF 1-11 AG (DE); BERGHAUS RAINER (DE); BRATZ M) 13. August 1998 (1998-08-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 1-23 Χ 12 Seite 13, Zeile 13-46 Seite 21, Zeile 36 -Seite 22, Zeile 2 WO 98 42192 A (JAEGER KARL FRIEDRICH; BASF Υ 1 - 11AG (DE); KROEHL THOMAS (DE); BERGHAUS) 1. Oktober 1998 (1998-10-01)

Seite 13, Zeile 11-39 Seite 21, Zeile 9-21 -/--

Weitere Veröffentlichungen : entnehmen	sind der Fortsetzung von Feld C zu
--	------------------------------------

χ Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

Seite 3, Zeile 4-22

- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdalum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

12

- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

#### 15. Oktober 2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

23/10/2001 Bevollmächtigter Bediensteter

Klaver, J

Χ

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 01/10001

		PCT/EP 0	1/10001
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 764 404 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26. März 1997 (1997-03-26)		1-11
Х	Seite 2, Zeile 41-57 Seite 5, Zeile 9-18; Beispiele 1-19 		12
Υ	HAY J V: "CHEMISTRY OF SULFONYLUREA HERBICIDES" PESTICIDE SCIENCE, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHER. BARKING, GB,		1-11
	Bd. 29, Nr. 3, 1990, Seiten 247-261, XP000202810 ISSN: 0031-613X Seite 251, Absatz 1		
Y	EP 0 124 295 A (DU PONT) 7. November 1984 (1984-11-07) Seite 8, Zeile 3-35 Seite 10, Zeile 5-7 Seite 18, Zeile 28-33; Beispiele 1-9	-	1-11
, .	Serice 18, Zerre 28-33; Berspreie 1-9		
	·		

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichun 🧓 🤿 zur selben Patentfamilie gehören

Internation Aktenzeichen PCT/EP 01/10001

Im Rechercher angeführtes Pater		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 98344	82 A	13-08-1998	AU BR WO EP HU PL	6213398 A 9807183 A 9834482 A1 0955809 A1 0001090 A2 335102 A1	26-08-1998 31-10-2000 13-08-1998 17-11-1999 28-08-2000 10-04-2000
WO 98421	92 A	01-10-1998	AU BR WO EP HU PL US	7520698 A 9808037 A 9842192 A1 0971590 A1 0001516 A2 335963 A1 6242382 B1	20-10-1998 08-03-2000 01-10-1998 19-01-2000 28-08-2000 05-06-2000 05-06-2001
EP 07644	04 A	26-03-1997	AT DE EP JP NZ US	204133 T 69614472 D1 0764404 A1 9143015 A 299408 A 5830827 A	15-09-2001 20-09-2001 26-03-1997 03-06-1997 27-07-1997 03-11-1998
EP 01242	95 A	. 07-11-1984	ATURA DE CA	62106 T 558344 B2 8401507 A 1231246 A1 3484360 D1 177684 A 0124295 A2 531234 D0 8505190 A1 81904 A1 57165 B1 1799195 C 5008164 B 59205305 A 207728 A 4936900 A 8402492 A 2631984 A	15-04-1991 29-01-1987 13-11-1984 12-01-1988 08-05-1991 05-10-1984 07-11-1984 16-05-1985 16-08-1985 12-12-1984 20-05-1992 12-11-1993 01-02-1993 20-11-1984 11-07-1986 26-06-1990 27-11-1985 29-08-1985